DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002497011
WPI Acc No: 1980-15027C/198009

**Alumina catalyst support prodn. via hydrogel - by alternate addn. of aluminium cpd. to dissolve crystallites and neutralisation to cause growth (NL 19.2.80)**

Patent Assignee: CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO (CHIY )
Inventor: ONO T; TAOGARI O; WAKABAYASH M

Number of Countries: 005 Number of Patents: 011
Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DE 2932648 | A | 19800221 | | | | 198009 | B |
| NL 7906205 | A | 19800219 | | | | 198010 | |
| JP 55027830 | A | 19800228 | | | | 198015 | |
| GB 2031394 | A | 19800423 | | | | 198017 | |
| US 4248852 | A | 19810203 | | | | 198108 | |
| GB 2085420 | A | 19820428 | | | | 198217 | |
| JP 82044605 | B | 19820922 | | | | 198241 | |
| GB 2031394 | B | 19830330 | | | | 198313 | |
| GB 2085420 | B | 19830407 | | | | 198314 | |
| DE 2932648 | C | 19831117 | | | | 198347 | |
| NL 179199 | B | 19860303 | | | | 198614 | |

Priority Applications (No Type Date): JP 7898725 A 19780815

Abstract (Basic): DE 2932648 A

Prodn. of alumina (I) suitable for use as catalyst support involves the prepn. of an Al hydroxide (II) hydrogel with pH 6-10 at >=50 degrees C and adding (a) an Al cpd. (III) to change the pH to under 5 or over 11, so that the fine (II) crystallites dissolve and (b) then a neutralising agent (IV) to re-adjust the pH to 6-10, so that the hydrated Al oxide crystallites (V) grow. Stages (a) and (b) are repeated so that growth of (V) continues, then (V) are dried and calcined to form crystalline (I) with a great specific surface area (300-350 esp. over 300 m2/g) and a given pore val. in the 0.5-2 (over 1.0) cm3/g range.

Gamma-alumina can be produced by the rapid growth of boehmite. The pore vol. can be regulated by controlling the no. of (a) and (b) stages, without addn. of an anti-aggregation agent or alcohols, whilst the pore size distribution is of the single max. type. The (I) obtd. has high mechanical strength (over 2.0 kg for a 1.6 mm dia. extrudate).

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002497011
WPI Acc No: 1980-15027C/198009

**Alumina catalyst support prodn. via hydrogel - by alternate addn. of aluminium cpd. to dissolve crystallites and neutralisation to cause growth (NL 19.2.80)**

Patent Assignee: CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO (CHIY )
Inventor: ONO T; TAOGARI O; WAKABAYASH M

Number of Countries: 005 Number of Patents: 011
Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DE 2932648 | A | 19800221 | | | | 198009 B |
| NL 7906205 | A | 19800219 | | | | 198010 |
| JP 55027830 | A | 19800228 | | | | 198015 |
| GB 2031394 | A | 19800423 | | | | 198017 |
| US 4248852 | A | 19810203 | | | | 198108 |
| GB 2085420 | A | 19820428 | | | | 198217 |
| JP 82044605 | B | 19820922 | | | | 198241 |
| GB 2031394 | B | 19830330 | | | | 198313 |
| GB 2085420 | B | 19830407 | | | | 198314 |
| DE 2932648 | C | 19831117 | | | | 198347 |
| NL 179199 | B | 19860303 | | | | 198614 |

Priority Applications (No Type Date): JP 7898725 A 19780815

Abstract (Basic): DE 2932648 A

Prodn. of alumina (I) suitable for use as catalyst support involves the prepn. of an Al hydroxide (II) hydrogel with pH 6-10 at >=50 degrees C and adding (a) an Al cpd. (III) to change the pH to under 5 or over 11, so that the fine (II) crystallites dissolve and (b) then a neutralising agent (IV) to re-adjust the pH to 6-10, so that the hydrated Al oxide crystallites (V) grow. Stages (a) and (b) are repeated so that growth of (V) continues, then (V) are dried and calcined to form crystalline (I) with a great specific surface area (300-350 esp. over 300 m2/g) and a given pore val. in the 0.5-2 (over 1.0) cm3/g range.

Gamma-alumina can be produced by the rapid growth of boehmite. The pore vol. can be regulated by controlling the no. of (a) and (b) stages, without addn. of an anti-aggregation agent or alcohols, whilst the pore size distribution is of the single max. type. The (I) obtd. has high mechanical strength (over 2.0 kg for a 1.6 mm dia. extrudate).

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公告

⑫ 特　許　公　報（B2）　昭57－44605

| ⑤1 Int.Cl.³ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ㉔㊹公告　昭和57年(1982) 9月22日 |
|---|---|---|---|
| C 01 F 7／02 | | 7106－4G | |
| ／B 01 J 21／04 | | 7202－4G | 発明の数　1 |

（全11頁）

1

# ⑤4アルミナ担体の製造方法

㉑特　願　昭53－98725
㉒出　願　昭53（1978）8月15日
㉕公　開　昭55－27830
㊸昭55（1980）2月28日

⑦2発　明　者　若林基宜
長野県東筑摩郡麻積村6209
⑦2発　明　者　小野健雄
川崎市幸区古市場1丁目38番地
⑦2発　明　者　戸河里脩
相模原市二本松4－3－5
⑦2発　明　者　中村宗和
鎌倉市梶原1471グリーンハイツA
5－404
⑦1出　願　人　千代田化工建設株式会社
横浜市鶴見区鶴見町1580番地
⑦4代　理　人　弁理士　久保田藤郎

## ⑤7特許請求の範囲

1　pH 6～10に調節しかつ50℃以上の温度に保持した水酸化アルミニウム含有スラリーにアルミニウム塩を添加し、該スラリーの pHを5以下あるいは11以上にした後、中和剤を加えて pH 6～10に戻すことからなる操作を複数回繰り返すことを特徴とするアルミナ担体の製造方法。

2　アルミニウム塩が強酸塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3　強酸塩が硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムのうちから選ばれたものであり、かつ中和剤がアンモニア、苛性ソーダ、苛性カリ、アルミン酸ナトリウムおよびアルミン酸カリウムのうちから選ばれたものである特許請求の範囲第2項記載の方法。

4　アルミニウム塩がアルミン酸塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5　アルミン酸塩がアルミン酸ナトリウムあるいはアルミン酸カリウムのいずれかであり、かつ中和剤が硫酸、硝酸、塩酸、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび塩化アルミニウムのうちから選ばれたものである特許請求の範囲第4項記載の方法。

2

5　発明の詳細な説明

本発明はベーマイトの結晶成長を迅速に行わしめることにより、著しく大きい表面積と調節された細孔容積を有するアルミナ担体、特にγ－アルミナを製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、結晶種子となる水酸化アルミニウム（以下種子水酸化アルミニウムと略称する。）のスラリーを50℃以上に保ち、撹拌しながらこれにアルミニウム塩と中和剤を交互に添加することにより、活性な水酸化アルミニウム（以下活性水酸化アルミニウムと略称する。）を生成せしめ、これを種子水酸化アルミニウムに吸蔵せしめることによりその結晶成長を促進し、成長したベーマイト粒子の結合によるベーマイト疎凝集体を生成せしめると共に、その凝集状態を変化せしめることにより、ベーマイトゲルの乾燥時の収縮度を制御し、調節された細孔容積を有する比表面積の大きいγ－アルミナの製造方法を与えるものである。

アルミナは触媒担体として広く用いられているが、それは機械的強度及び比表面積が他の物質と比較して優れて大きいことによるものである。通常、触媒活性は触媒の表面積に比例し、その為アルミナの比表面積をさらに増大せしめ触媒活性の向上を図る種々の試みが行われている。

ところで熱安定性及び機械的強度に優れなおかつ比表面積の大きいアルミナとして代表的なものはγ－アルミナであり、これはベーマイトゲルを焼成することにより作られることが知られている。ベーマイトゲルは別名擬ベーマイトと呼ばれる繊維状のベーマイト微結晶の水合ゲルであり、一般に非晶質の水酸化アルミニウムを50℃以上、pH 6～10の条件下で熟成することにより作られる。比表面積の大きいγ－アルミナを得るには、この

擬ベーマイトの結晶の大きさを適当な値に調節しなければならない。結晶が大きすぎると、それを焼成して得られるγ－アルミナの比表面積は当然のことながら小さくなる。又結晶が小さすぎても焼成過程で粒子の焼結によるγ－アルミナの比表面積の減少を惹き起すことになる。又種々の大きさの結晶を含むベーマイトゲルでは、焼成過程に於て熱的に不安定な微結晶が焼結してより大きい結晶になるためγ－アルミナの比表面積の低下が起る。従つて比表面積の極めて大きいアルミナを得るには、焼成過程の焼結を起さない程度に迄成長した最小限の大きさを有し、しかもその粒子径の揃つたベーマイトゲルを作らねばならない。

しかしながら多くの触媒反応に於いて触媒の平均細孔径もまた比表面積と同様活性に影響を与える重要な因子の一つである。平均細孔径が小さくなる程反応分子の細孔内拡散速度は小さくなる為触媒有効係数の減少により活性は低下する。又平均細孔径を増大させていくと、触媒有効係数の増加はある程度で頭打ちとなり、それ以上細孔径を大きくすると、むしろ触媒の細孔容積の増大による充填密度の低下の影響でみかけの活性は低下する。従つて目的とする反応に最大の活性を有する触媒を作るには、比表面積を最大にすると共に平均細孔径を最適にしうるような担体を製造することが必要である。

従来アルミナの平均細孔径を調節する一般的な方法はアルミナの基本粒子の大きさを調節することにより、その粒子間に形成される細孔の大きさを調節するものである。しかしこの方法ではアルミナの粒子径を大きくすることはできるが、その反面アルミナの比表面積を減少せしめるという欠点を有する。γ－アルミナの比表面積を高い値に維持し、なおかつ平均細孔径を調節する方法として、ベーマイトゲルの乾燥・焼成過程に於けるゲル構造の収縮度を調節せしめる為の種々の方法が提案されている。こうした方法では、アルミナの比表面積はほぼ一定になるので平均細孔径を調節することは細孔容積を調節することに他ならない。ベーマイトゲルの乾燥速度を変化せしめる方法（J.Polymer Science Vol３４，１２９頁）、濃厚ベーマイトゲルに剪断力を加える方法（特開昭４９－３１５９７号公報）等はその一例であるが、これらの方法はその調節しうる細孔容積の範囲が



非常に狭いという欠点がある。細孔容積を広い範囲に調節する方法として、ベーマイトゲルにポリエチレングリコール等の水溶性高分子化合物を加える方法（特開昭５２－１０４４９８号公報、特開昭５２－７７８９１号公報）或はベーマイトゲル中の水の一部或は大部分をアルコールで置換する方法（特開昭５０－１２３５８８号公報）等が提案されている。前者の方法は乾燥時に働く水の表面張力によるベーマイト微結晶の密擬集をその添加量に応じて妨げ、細孔容積を変化せしめるものである。しかしながらこの方法は最終的に凝集防止剤を燃焼除去せねばならない為に経済的に好ましくなく、また焼成時の発熱による表面積の低下を防ぐことも難しい。後者の方法はアルコールの置換量を変化せしめることにより、水の表面張力を変化せしめ、ベーマイト粒子の凝集度を変化させることにより最終的にアルミナの細孔容積を調節するものである。この方法は、アルコールの回収装置を必要とする上に、この方法で製造したアルミナは耐水性に劣り、含水すると破砕され易い欠点を有する。

このような添加物を使用しない方法として、予じめベーマイトゲルの一部をキセロゲル化しておき、これをベーマイトゲルのスラリーに混入することにより細孔容積を大きくする方法（特公昭４９－３７５１７号公報）も知られているが、ベーマイト微結晶間の小細孔とキセロゲル間の大細孔とを共に有するいわゆるダブルピーク型の細孔分布を有するアルミナしか製造することができない。こうしたダブルピーク型の細孔分布を有する触媒は、単一ピーク型の細孔分布を有する触媒に比べしばしば活性が低くなるという欠点をもつ。

本発明は、凝集防止剤或はアルコール類を加えることなく、アルミニウム塩と中和剤を繰り返し添加し、その操作回数を制御することにより高い表面積を有し、かつ適切な細孔容積たとえば0.5～2.0cc／gの範囲に予じめ調節された細孔容積と単一ピーク型の細孔分布を有するアルミナ担体、特にγ－アルミナの製造方法を提供するものである。即ち本発明はpH６～１０に調節しかつ５０℃以上の温度に保持した水酸化アルミニウム含有スラリーにアルミニウム塩を添加し、該スラリーのpHを５以下あるいは１１以上にした後、中和剤を加えてpH６～１０に戻すことからなる操作

を複数繰り返すことを特徴とするアルミナ担体の製造方法を提供するものである。つまり本発明の方法は種子水酸化アルミニウムスラリーを50℃以上の適当な温度に保ち、これにアルミニウム塩と中和剤を交互に添加する操作のみから構成されている簡単なものである。種子水酸化アルミニウムにアルミニウム塩を加え、これに中和剤を添加せしめると、アルミニウム塩は反応性に富んだ活性水酸化アルミニウムに転化し、短時間の内に種子水酸化アルミニウムに吸蔵され、種子水酸化アルミニウムを成長させることができる。この点が本発明の第1の特徴である。通常のベーマイトゲルの製造方法に於ては、種子水酸化アルミニウムを熟成する方式をとつている。従つてそのpHは6～10のベーマイト生成に都合の良い領域に維持される。このようなpH領域では微結晶の溶解速度は著しく小さく、従つて微結晶が溶解してより大きい結晶上に折出することに基づく粒子成長の速度は極めて小さくなる。従つてベーマイト粒子の成長に長時間を要することになる。本発明の方法によれば、粒子成長に必要な活性水酸化アルミニウムを迅速に供給することになり、従つてベーマイトの粒子成長に要する時間は極めて短縮されることとなる。本発明の第2の特徴はアルミニウム塩と中和剤の繰り返し添加の過程で新たに発生する種子水酸化アルミニウム或は反応性に富んだベーマイトの極微細結晶を、アルミニウム塩の添加により、その都度溶解し、結果としてベーマイトゾルを酸に安定なある程度の大きさに成長したベーマイト粒子のみより構成されるものにすることにある。一方、従来法のアルミニウム塩と中和剤を同時に連続的或は回分的に注入する方法によつても本発明と同様ベーマイトの粒子成長速度を大きくすることができる。しかしながら、この方法ではpHがベーマイトの成長に不可欠な6～10の領域に固定される為、注入操作と共に常に発生する新たなる種子水酸化アルミニウムの溶解速度は著しく小さくなる。従つてこの方法により製造されたベーマイトスラリー中には種々の大きさのベーマイト粒子が混在し、このようなベーマイトゲルは、焼成過程で微粒子の焼結によるγ－アルミナの比表面積の低下をひき起すこととなる。これに対し、本発明の方法においてはベーマイトゲルは粒子が均一の大きさに成長するので、高表



面積のγ－アルミナを作る為の好適な原料となる。上記から明らかなごとくアルミニウム塩と中和剤を同時に連続的或は回分的に注入する従来の方法は本発明の夫々を交互に加える方法とは大きく性質を異にするものである。本発明の第3の特徴は多数回に亘るアルミニウム塩と中和剤の交互の添加操作によつて、成長したベーマイト粒子が互いに付着して疎凝集体を形成することである。即ち添加操作の繰り返しに従つて種子水酸化アルミニウムは成長してベーマイト化し、やがてそのpH及び温度領域に於いてはそれ以上成長しえない粒子径に到達する。この段階でなおも添加操作を続けると、生成した活性水酸化アルミニウムは、一部新たなる種子水酸化アルミニウムを生成するが、他はベーマイト粒子間の接触部に析出する。生成した種子水酸化アルミニウムは次に加えるアルミニウム塩により急速に再溶解するが、粒子間に析出した水酸化アルミニウムは溶解速度が小さい。従つて添加操作回数の増大と共に疎凝集したベーマイト粒子の数が増大し、またその接合部の強化が進んでいくこととなる。疎凝集したベーマイト粒子の数が多くなればなる程、又その接合部の強化が進む程、乾燥過程における密凝集或は収縮の度合が減少する為、最終的に得られるγ－アルミナの比表面積、細孔容積は共に大きくなる。かくしてアルミニウム塩及び中和剤の一回の操作に於ける添加量及び添加回数を適当に選ぶことにより最終的に得られるγ－アルミナの細孔容積を調節することが可能となるわけである。このような疎凝集体を生成せしめることは、従来の種子水酸化アルミニウムを熟成する方法では全く不可能なことである。又本発明の方法で製造されたアルミナはその基本粒子が互いに強く接合されている為、細孔容積の大きいものでも他の製造法で作られた同様の細孔容積をもつγ－アルミナに比べ機械的強度ははるかに大きいものとなる。次に本発明の方法をより具体的に説明する。

本発明の方法の原料となる水酸化アルミニウム含有スラリーは種子水酸化アルミニウムとして作用するものであり、これは一般に公知の方法で作られる。即ち、アルミニウムの強酸塩、例えば硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の水溶液にアルカリを加える方法、或はアルミン酸ソーダ又はアルミン酸カリウムの水溶

7

液に酸又は前記アルミニウム強酸塩を加える方法等によりpH6～10の範囲で作られる。こうした中和反応より生成する水酸化アルミニウムは10～20Åの直径をもつ長さ100Å程度の繊維状を呈している。この繊維状の水酸化アルミニウムはすでにベーマイトに近い構造をもつているものと思われるが、粒子径が非常に小さいためX線的には無定形を示す。この状態の水酸化アルミニウムを洗滌し乾燥した後400℃で焼成すると比表面積約200㎡／g、細孔容積0.3～0.4cc／gの無定形アルミナを得る。このような水酸化アルミニウムが粒子サイズに比べ比表面積の著しく小さい理由は、3次元網状構造を構成する結晶粒子の一つ一つの接触強度が弱く、水の脱離に伴い簡単に密凝集を起し、且つ焼成過程で粒子成長を起す為である。

本発明の方法は、上記の通常の方法で得た種子水酸化アルミニウムスラリーを50℃以上、好ましくは70℃以上に保ち、撹拌しながら、これにアルミニウム塩と中和剤を複数回に分けて添加することにより行われる。添加操作を大気圧のもとで行えばスラリー温度は沸点以上にはならない。加圧釜を用いることによりこの操作を沸点℃以上で行うことも出来る。加圧釜中で高温で操作すると、ベーマイトの粒子径を大きくすることが出来るので、平均細孔径が大きく、しかも鋭い細孔分布をもつγ－アルミナを作ることができる。しかし比表面積は沸点以下で操作する場合に比べて小さくなる。最終的に得られるγ－アルミナの比表面積はこのようにスラリー温度の影響を受ける。しかしこのスラリー温度とγ－アルミナの比表面積値の関係はアルミニウム塩と中和剤の組み合わせによつてはそれ程変わらない。一般に50℃～150℃の範囲では、10℃上るごとに比表面積は20～40㎡／g減少する。添加するアルミニウム塩は水溶性の塩で塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等の強酸塩でも良く、またアルミン酸ソーダ、アルミン酸カリウムの如きアルカリ塩でも良い。1回に添加するアルミニウム塩の量はスラリーのpHを少なくとも5以下もしくは11以上にするように選ばねばならない。即ち中和されたpH6～10のスラリーにアルミニウムの強酸塩を添加してpH5以下にする操作或はアルミン酸塩を添加してpH11以上

8

にする操作はすでに述べたように中和時に発生する新たなる種子水酸化アルミニウムを再溶解させるための重要な工程である。pH5以下では、水酸化アルミニウムと結合しているOH⁻イオンにプロトンが結合して、モノマー或はポリマー状の陽イオンとなつて溶解し、pH11以上では水酸化アルミニウムに配位している水分子が水酸基と置換し陰イオンを生成して溶解することとなる。

1回に加えるアルミニウム塩の量が少ないとスラリーのpHが5－11の範囲にとどまるため、種子水酸化アルミニウムの溶解速度は極めて小さくなる。一方、1回に加えるアルミニウム塩の量は多過ぎても好ましくない。即ちアルミニウム塩の量が出発時の種子水酸化アルミニウムの量に比べて多過ぎると中和時に発生する活性水酸化アルミニウムは予じめ存在している種子水酸化アルミニウム或は成長途中のベーマイトに吸蔵されきらず互いに結合して新たなる種子水酸化アルミニウムを発生することとなる。従つて過剰なアルミニウム塩の添加は、新たなる種子水酸化アルミニウムの製造を促すこととなり、ベースマイトの粒子径の不均一化をもたらす。従つて1回に添加する量はスラリーのpHを5以下もしくは11以上にするに充分な量であり、なおかつ新たなる種子水酸化アルミニウムを生成しないような範囲に選ぶべきである。通常この値は種子水酸化アルミニウムに対し、アルミニウムのモル比で2～200％、好ましくは10～100％程度である。添加回数の少ない段階では種子水酸化アルミニウムの成長力は極めて大きい為、200％の添加量でも新たなる種子水酸化アルミニウムの生成は少ない。しかしながら添加回数の増大と共に種子水酸化アルミニウムはベーマイト粒子となり成長力が鈍化する為添加量をかなり少なくすることが好ましい。始めに用意した種子水酸化アルミニウムがすべてベーマイトとして成長するには約10～20Åの直径をもつ種子水酸化アルミニウムを、30～40Åの直径をもつベーマイト粒子に成長せしめねばならないものとして、種子水酸化アルミニウムの数倍のアルミニウム塩を必要とする。この添加量を超えると、アルミニウム塩の主要部分は粒子間の接合に使われるようになる。従つて目的とする細孔容積のアルミナを得る為に必要な添加回数、すなわち種子水酸化アルミニウムに対してアルミ

9

ニウム塩を中和剤と交互に加える操作回数は1回の操作で加えるアルミニウム塩の量に左右されるが通常は3回以上である。一方上限は各種条件により異なり一義的に定められないが実用的立場から20回程度が妥当である。次にアルミニウム塩の水溶液及び中和剤の濃度は特に制限はないが、それらを添加したスラリー中の固型分濃度が高くなり過ぎないように調節すべきである。この濃度を高くし過ぎると、スラリーの撹拌を充分に行えず、加えたアルミニウム塩或は中和剤の部分的濃淡が発生し、ベーマイトゲルは不均一なものとなる。従つて全工程を通じて均一な撹拌が行われるような濃度を選択することが望ましい。なお本発明者らの検討結果によれば、この濃度は撹拌の強さに依存することがわかつた。たとえば$Al_2O_3$として5重量%以下に保つならばゆるやかな撹拌状態下でも均一なベーマイトゲルを作ることができるのである。

上記したような本発明の方法によれば、ベーマイト粒子の結晶成長速度は水酸化アルミニウムを熟成する方法に比べ著しく大きくなる。種子水酸化アルミニウムのスラリーに加えられたアルミニウム塩は、中和剤の添加により極めて高活性な水酸化アルミニウムを生成し、これが種子水酸化アルミニウムに吸蔵され、ベーマイトへと結晶成長する。ベーマイト粒子の結晶成長が飽和に達した段階でなおもアルミニウム塩と中和剤を交互に添加し続けると、活性水酸化アルミニウムのベーマイト粒子間の接合部への析出が促進される。それによつてある程度成長したベーマイト粒子は互に疎に凝集し強い3次元の網状構造を作り上げる。この疎凝集体の内部に於てベーマイト粒子は互いに接合しているため移動の自由度を失なつており、乾燥時の水の表面張力による凝集圧力に耐えて乾燥後も収縮度の小さいキセロゲルになる。このキセロゲルを焼成することにより細孔容積の大きいアルミナを得ることができる。又、アルミニウム塩と中和剤の交互の添加回数と1回の添加量を適当に選ぶことにより、ベーマイト粒子間の接合強度を変化せしめ、最終的に得られるアルミナの細孔容積を調節することが可能となる。

アルミニウム塩として強酸塩を用いる時には、中和剤としてはアルカリを使用し、アルミニウム塩としてアルミン酸塩を用いる時には中和剤として酸を用いる。しかしどちらの組合せについてもその操作及び現象は極めて類似しているので、以下においては塩化アルミニウムとアンモニアの組み合わせを例にとり、γ－アルミナの細孔容積を調節する方法についてさらに具体的に説明する。

10

塩化アルミニウム水溶液とアンモニア水を混合することによりまず種子水酸化アルミニウムを製造する。この種子水酸化アルミニウムの電子顕微鏡写真を模式的に示すと図－1の如くである。種子水酸化アルミニウムの有する高い保水性及び高粘性、半透明といつた性質は微細な繊維状水酸化アルミニウムの網状構造にもとずくものである。この種子水酸化アルミニウムスラリーに、適当量の塩化アルミニウムとそれを中和するに必要なアンモニア水を交互に加えていく操作（このアルミニウム塩を添加し、その後それを中和するに必要な量の中和剤を加える操作1回を1段と呼ぶ）を繰り返すに従い、スラリーは白色不透明になり粘度も低下してくる。例えば種子水酸化アルミニウムにアルミニウムのモル比として1／3量の塩化アルミニウム水溶液と、それを中和するに必要なアンモニア水を温度を90℃に保ち、撹拌しながら6段添加したときのスラリー中のベーマイトの模式図は図－2の如くなる。又このスラリーを洗滌し塩化アンモンを除去した後乾燥したものは、X線回折により擬ベーマイトを示すことがわかる。即ちこの状態のスラリーは直径30～40Å、長さ数100Åの繊維状のベーマイトから成り立つている。スラリーの白色不透明状への変化及び粘度の低下は結晶粒子の成長によりもたらされたものである。しかしこの状態におけるベーマイト粒子は互いにバラバラに存在している。アルミニウム塩と中和剤の他の組み合わせに於いても、種子水酸化アルミニウムに対し、総計2倍量（モル比）のアルミニウム塩を添加した段階では、スラリーはすべてこのような状態にある。このスラリーから得られるγ－アルミナは比表面積260～280 $m^2/g$、細孔容積0.5～0.6 cc／gを示す。比表面積の値が300 $m^2/g$以下になるのはベーマイト粒子の密凝集が起こり、ベーマイト粒子の表面の一部が失われる為である。種子水酸化アルミニウムに対し、アルミニウムモル比で2倍量（200%）の塩化アルミニウムを一回で加えアンモニア水で中和した場合のスラリーは図－2に比べ微細な結晶

11

を含む不均一なものであり、得られるγ－アルミナの比表面積は２５０㎡／g以下となる。従つて１段で加える塩化アルミニウムは種子水酸化アルミニウムに対し、アルミニウムモル比で２倍以下にせねばならず、好ましくは、同量以下より好ましくは $\frac{1}{2}$ 量以下にすべきである。次に図－２のスラリーに同じ操作を更に５段加え、総計１１段目に得られるスラリーは６段目のスラリーと外見上はほとんど区別できない。しかしそのベーマイト粒子は図－３の如く一部疎凝集体を生成し始めている。本例に於ては原料種子水酸化アルミニウムに対し3.67倍量のアルミニウム塩の添加を終了した時点で疎凝集体の生成が認められるが、この値はアルミニウム塩の種類、種子水酸化アルミニウムの生成温度及びpH、一段で加えるアルミニウム塩の量等で２～６倍量迄変化する。この図－３に示すスラリーにさらに４段の操作を施し、総計１５段、５倍量の塩化アルミニウムを加えたスラリーは６段目のものに比べて粘度は少し低く、不透明度も若干増す。そのベーマイト粒子の様相は図－４に見られる如く、任意の方向を向いたベーマイト粒子が互いに付着し合い1000～3000Åの疎凝集体を形成している。図－３、図－４に示されるようなスラリーは、図－２に示すスラリーとX線的にはほとんど差のみられない擬ベーマイトを示すが、得られるアルミナの性状は大きく異なり、１１段目のものは、比表面積２８０～３２０㎡／g、細孔容積0.7～1.0cc／gであり、１５段目のものは比表面積３００～３５０㎡／g、細孔容積1.0～1.5cc／gである。しかもこれらの細孔容積の大部分は直径５００Å以下の細孔で占められている。１５段目を超えて塩化アルミニウムとアンモニアの添加を続けると、１８段目に於てゲルの白色不透明度が急激に増大する。このような現象は他のアルミニウム塩と中和剤の組み合わせに於いても観察されるが、その現象は必ずしも本例の如く種子水酸化アルミニウムの６倍量のアルミニウム塩を添加した時点で発生するとは限らず、種々の因子影響を受けるものである。こうしたスラリー中では１０００～３０００Å程度の疎凝集体が互いに自由度を失ない凝集してミクロンオーダーの２次凝集体を作つているものと推測される。この状態から得られるγ－アルミナは比表面積３００～３５０㎡／g、細孔容積は２～３

12

cc／gに及び、その細孔分布は１００～２０００Åにかけてブロードな形状を示す。しかもこのような巨大な細孔容積をもつアルミナが実用に耐える充分な機械的強度をもつことは驚くべきことである。

かくしてアルミニウム塩と中和剤の添加段数を変えることにより、比表面積をほぼ一定に保つたまま細孔容積を0.5～3cc／g迄調節することが可能となる。次に本発明に於て留意すべき種々の操作条件の影響について述べる。

本発明に於けるベーマイト粒子の成長速度および疎凝集体の生成速度に及ぼす温度、pHの影響は顕著である。ここでpHとは操作温度に於けるpHを意味する。pHは高い程ベーマイト粒子の成長速度を大きくする。しかしながらpH１０を超えるとアルミナ３水和物の結晶が生成するので、中和時のスラリーのpHは１０以下にすべきである。次にスラリー温度は高ければ高い程ベーマイト粒子の成長速度は大となり、粒子径も大きくなる。スラリー温度を９０℃に保つならば、中和後の熟成時間はpH７の場合でさえ数分で充分である。

しかしスラリー温度を７０℃に保つとすれば、pH７の場合には、中和操作後、次にアルミニウム塩を加える迄３０分以上の熟成時間を必要とする。熟成時間を充分とらずに次の添加操作を行うと、不均一な粒子径を有するベーマイトスラリーを生成するので好ましくない。

ベーマイトスラリー中のイオン、特に多価の陰イオンはベーマイトの結晶成長を阻害する。これは多価の陰イオンが水酸基或は水分子と同様アルミニウムイオンに配位し易く、又ベーマイト粒子の表面に強く吸着される為である。従つてアルミニウム塩として硫酸塩を用いる場合には、温度及び中和後のpHをなるべく高くしてベーマイトの結晶成長速度を促進せねばならない。又操作過程で硫酸イオンを洗滌除去することにより各段に於ける熟成時間を短縮し、操作に要する全所要時間を短縮することも可能である。

次に各段の中和スラリーにアルミニウム塩を加えて、微少な水酸化アルミニウム或はベーマイトの微結晶を溶解せしめるのに要する時間は中和スラリーの熟成に要する時間に比べ少なくて良い。しかもこの時間は温度が高くなる程短くなる。本

発明の方法におけるスラリーの最も低い温度、即ち50℃に於いてさえ、撹拌を充分に行うならば数分で微結晶の溶解は完了する。従つて、アルミニウム塩を加えた後、中和剤を加える迄の時間間隔は数分とれば良いことになる。

アルミニウム強酸塩の中和剤としては、アンモニアが最も好ましいが、苛性ソーダ、苛性カリの如きアルカリ水溶液を用いても良い。又、アルミン酸ソーダを使用することも可能である。

アルミニウム塩としてアルミン酸ソーダを使用する場合、中和剤としては塩酸、硝酸、硫酸の如き鉱酸を用いるか硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の強酸性のアルミニウム塩を用いる。しかし、操作そのものはアルミニウム強酸塩とアルカリを組合せた場合と大差はない。但し、種子水酸化アルミニウムにアルミン酸ソーダを加え、これを酸で中和して活性水酸化アルミニウムを生ぜじめる場合は、pHを7～9の範囲に保持するのが望ましい。pHを9以上にすると、アルミン酸イオンが残留しやすく、又一部バイヤライトの生成も起る。一方、pHを7以下にすると、ベーマイトの結晶成長速度は著しく小さくなり、多大の操作時間を必要とする。

本発明の特色の一つは水酸化アルミニウムスラリーより迅速にベーマイトの結晶成長を行わしめるところにあり、今一つはベーマイト粒子の疎凝集を促進するところにあり。別方法で作つたベーマイト粒子に、本発明の方法を適用することにより、細孔径の極めて大きいアルミナを作ることができる。例えば水酸化アルミニウムスラリーをオートクレーブ中で100℃以上で加熱処理して作つたベーマイトスラリーにアルミニウム塩と中和剤を交互に添加することにより直径500Å以下の細孔容積が1～1.5cc／gの範囲であり、かつ比表面積の大きなアルミナも得ることもできる。種子となるベーマイトの粒子径は水熱処理温度を適当に選ぶことにより調節できるので、種子ベーマイトの大きさに対応した任意の細孔径をもつアルミナの製造が可能となる。

以下本発明の具体的実施例及び比較例を示す。

比較例1

$Al_2O_3$濃度68g／ℓの硝酸アルミニウム水溶液0.6ℓと脱イオン水1.2ℓをステンレス製容器にとり、90℃に加熱した後、激しく撹拌しながら28%濃アンモニア水0.3ℓを注入し、pH9のゼリー状水酸化アルミニウムを得た。これを90℃で2時間熟成した後、沪過して、さらに0.2%のアンモニア水で洗滌し、硝酸イオンの大部分を除去した。得られたフイルターケーキを90℃に加熱した後高速撹拌器つき容器に入れ2時間撹和した。このケーキをとり出し、押し出し成形機で2㎜φに成形し、押出成形物を120℃で4時間乾燥後、600℃で3時間焼成してアルミナペレットを得た。この試料を$R_1$としてその性状を表－1に示す。



比較例　2

比較例1で得た洗滌済みのベーマイトケーキ200gを1kgのイソプロピルアルコール中で激しく撹拌してスラリー状にした後、沪過してアルコールケーキ180gを得た。このアルコールケーキを2㎜φ孔のダイスを有する押し出し成形機で円柱状に成形した後200℃で1時間乾燥し、電気炉中に入れ600℃で3時間焼成した。この試料を$R_2$としてその性状を表－1に示す。

実施例　1

90℃に加熱した$Al_2O_3$濃度68g／ℓの硝酸アルミニウム水溶液を予じめ別容器に調製した。スチームジヤケツトのついた容量4ℓのステンレス製容器中に脱イオン水1.2ℓと前記硝酸アルミニウム溶液0.6ℓをとり、激しく撹拌しながら28%濃アンテニア水0.3ℓを注入したところ、無色半透明のpH9のゼリー状水酸化アルミニウムが得られた。これを種子水酸化アルミニウムとして、これに第1段の添加操作として前記硝酸アルミニウム溶液0.3ℓと28%アンモニア水0.09ℓを加え、温度90℃以上でゆつくりと撹拌した。硝強アルミニウムを加えた時に、スラリーのpHは3に低下し、同時に粘度も低下したが、1分後にアンモニア水を加えるとpHは9に上昇し粘度も増大した。撹拌状態を保ちつつ、この操作の段数を増すに従いスラリーは白色不透明となり、pH9の中和スラリーの粘度は初期に比べかなり低下した。添加操作を4段行なつたところでスラリーの1/3を分取し、残りのスラリーに該硝酸アルミニウム溶液0.2ℓ，28%アンモニア水0.06ℓを加える操作を2段行なつた。このスラリーから再び1/2量を分取し、残りのスラリーを90℃に保ちつつ、これに該硝酸アルミニウム溶液0.1ℓ，

15

２８％アンモニア水0.０３ℓを交互に２段添加した。添加段数の異なる上記３種のスラリーを各々沪過した後、脱イオン水４ℓに再分散し、沪過洗滌を２度繰り返して３種のケーキを得た。このケーキはいずれもＸ線的には擬ベーマイトを示した。又その固形分濃度は４段目のものが２４％、６段目のものが２６％、８段目のものが２７％であつた。これらのケーキを各々２㎜Øの孔のダイスを有する押し出し成形機で円柱状に成形し、温度＊

16

＊１２０℃で４時間乾燥した。その後、電気炉中に入れて６００℃で１時間焼成した。得られたアルミナ成形物は、添加操作４段のものをＡ，６段のものをＢ，８段のものをＣとする。その性状は比較例１，２のアルミナと共に表－１に示す。Ａ，Ｂ，Ｃとも比較例１に比べより大きい比表面積を有することがわかる。又、Ｃは比較例２と同様の細孔容積を有しているにもかかわらず圧縮強度はるかに大きいことがわかる。

表　－　１

| No. | 比較例１ | 比較例２ | 実施例 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 試料名 | $R_1$ | $R_2$ | A | B | C |
| 比表面積（$m^2/g$） | ２６０ | ３１０ | ２７５ | ３１０ | ３２０ |
| 細孔容積（cc／g） | 0.６４ | 1.１５ | 0.７２ | 0.９５ | 1.１３ |
| 細孔分布（cc／g） | | | | | |
| ０～１００　Å | 0.２６ | 0.０６ | 0.１５ | 0.１５ | 0.１３ |
| １００～２００　Å | 0.３４ | 0.４８ | 0.５１ | 0.６３ | 0.６５ |
| ２００～５００　Å | 0.０２ | 0.４２ | 0.０２ | 0.１２ | 0.３１ |
| ５００　Å～ | 0.０２ | 0.１９ | 0.０１ | 0.０５ | 0.０４ |
| ペレット径（㎜Ø） | 1.２ | 1.８ | 1.４ | 1.５ | 1.６ |
| 圧縮強度＊（kg） | 2.２ | 0.９ | 3.１ | 2.５ | 2.１ |

＊直径５㎜の円盤で圧壊したときの荷重

実施例　２

塩化アルミニウム（６水塩）３５０ｇを脱イオン水に溶かして１ℓとし９０℃に加熱保持した。また、別容器に苛性ソーダ１８０ｇを脱イオン水に溶解せしめ、同じく９０℃に加熱保持した。次次にスチームジヤケツトのついたステンレス製の混合容器に９０℃に加熱した脱イオン水0.７ℓと上記塩化アルミニウム水溶液0.２ℓをとり、撹拌しながら上記苛性ソーダ水溶液を0.２ℓ加えた。生成した粘調なスラリーはｐＨ９を示した。次に撹拌を続けつつ３分後に第１段操作として塩化アルミニウム水溶液0.２ℓを加え１分間撹拌した後、苛性ソーダ水溶液0.２ℓを加えた。この操作を繰り返し、４段及び６段の２種のスラリーを調製した。

最終的に得られた２種のスラリーを実施例１と全く同様の方法で沪過洗滌しベーマイトケーキとしさらに成形した後、乾燥、焼成した。得られたアルミナの性状は、４段処理したものが、比表面積２７０$m^2/g$，５００Å以下の孔の占める細孔容積0.８０cc／ｇ，６段処理したものが比表面積３１５$m^2/g$，５００Å以下の細孔容積が1.１６cc／ｇであつた。又５００Å以上の孔の占める細孔容積は両者とも0.０５cc／ｇ以下であつた。

実施例　３

$Al_2O_3$濃度７６.６ｇ／ℓの硫酸アルミニウム溶液を９０℃に加熱保持した。別にマントルヒーターで外部より加熱できるパイレツクス容器に脱イオン水0.９ℓをとり、これを９５℃に加熱し、次いで前記硫酸アルミニウム水溶液0.６ℓを加えて

17

激しく撹拌しつつ、２８％アンモニア水0.２２ℓを迅速に加え種子水酸化アルミニウムのスラリーを作つた。このスラリーはpH９温度８５～９５℃で１３分間撹拌しながら熟成した。

次にこのスラリーに第1段の操作として、上記硫酸アルミニウム水溶液0.１ℓを添加したところ、スラリーの粘度は急速に低下し、pHは４を示した。そこで２分後に２８％濃アンモニア水0.０４ℓを加えたところ、再びスラリーの濃度は上昇しpHも９を示した。この１段の操作後、スラリーを温度８５～９５℃でゆつくりと撹拌しながら３分間熟成し、第１段目と同じ操作を繰り返した。５段終了後、スラリーを沪過し、沪液中に硫酸根が検出されなくなる迄洗滌した。洗滌後のケーキを再びパイレツクス容器に移し、９５℃の脱イオン水1.５ℓに分散した後、第１段と同じ操作を７段繰り返し行なつた。

このスラリーを再び沪過洗滌し、沪過後のケーキを前と同様に９５℃の脱イオン水1.５ℓに分散した後、操作を４段繰り返した。得られたスラリーは沪液中に硫酸根が検出されなくなる迄沪過洗滌を繰り返し、最後は加圧沪過機を用いて脱水しアルミナ濃度２５重量％の固いケーキを得た。このケーキを1.０㎜φ孔のダイスを有する押出成形機により成形した後、成形物を風乾し、５００℃で３時間電気炉中で焼成した。又、製造過程に於ける適当な段数のところで少量ずつスラリーをサンプリングし、洗滌沪過して得たケーキも同様の乾燥・焼成を施こしアルミナにした。これらの途中のサンプルと最終的に得られたアルミナの物性を表－２に示す。

表－２

| ゲル化段数 | 比表面積（㎡/g） | ＊1 細孔容積（cc/g） |
|---|---|---|
| 1 | １８４ | 0.２８０ |
| 4 | ３１６ | 0.３７５ |
| 8 | ３４５ | 0.５３９ |
| １２ | ３５０ | 0.８０７ |
| １６ | ３４５ | 1.２０１ |

＊1　５００Å以下の直径を有する孔の細孔容積

実施例　4

硫酸アルミニウム（$A\ell_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18 H_2O$）４５００gを脱イオン水に溶解せしめた溶液２２ℓを作り、これを９０℃に加熱保持した。

18

別にアルミン酸ソーダ（$Na_2O$ ３３.１％ $A\ell_2O_3$ ３４.６％）４１１０gを水に溶かして２２ℓの溶液とし、これも９０℃に加熱保持した。次に電気加熱方式の撹拌器付ほうろう容器に脱イオン水２５ℓを注入し、これを沸騰させた後、上記硫酸アルミニウム溶液１０ℓを加え、撹拌しながら１分後に上記アルミン酸ソーダ溶液１０ℓを加え、種子となる水酸化アルミニウムを生成せしめた。この時、水酸化アルミニウムスラリーのpHは９を示した。

この種子水酸化アルミニウムスラリーを１０分間煮沸した後、第１段目の操作として、激しく撹拌されているこのスラリーに前記硫酸アルミニウム水溶液２ℓを加え、１分後に前記アルミン酸ソーダ溶液２ℓを加え１０分間煮沸した。この操作を繰り返し６段行なつた後、更に１時間煮沸しベーマイトスラリーを得た。

このスラリーの沪過洗滌を繰り返して芒硝をほとんど含まないベーマイトケーキを得た。このケーキを1.５㎜φの孔を有するダイスの押出成形機を用いて成形した後、熱風乾燥器に入れ１６０℃で３時間乾燥した。その後、電気炉中６００℃で１時間焼成した。生成したアルミナは1.１㎜φの直径を有し、比表面積は３５０㎡/g、直径５００Å以下の細孔の占める細孔容積は1.05cc/gであつた。又３段目の操作を終了したスラリーより得たアルミナは、比表面積３１５㎡/g、細孔径５００Å以下の細孔容積0.７２cc/gであつた。

実施例　5

電気加熱方式の撹拌器付ステンレス製容器に８ℓの脱イオン水を加え沸騰させた。これにアルミン酸ソーダ（$Na_2O$ ３２.７％ $A\ell_2O_3$ ３５.２％）２８６０gを水に溶かし１０ℓにした後、９５℃に加熱保持したアルミン酸ソーダ水溶液１ℓを加えた。次いで撹拌しつつ、これに３６％の塩酸３０８gを加え、種子水酸化アルミニウムスラリーを製造した。このスラリーを９０℃以上で激しく撹拌しながら、第１段目の操作として、前記アルミン酸ソーダ溶液１ℓと３８％塩酸３０８gを１分間隔で加えた。アルミン酸ソーダを加えた時のpHは約１４であり、塩酸で中和した時のpHは７に低下した。

この中和したスラリーを５分間煮沸した後、第１段目と全く同様の操作を繰り返し１０段行なつ

19

てベーマイトスラリーを得た。このスラリーを塩素イオンが沪液中に検出されなくなる迄、沪過・洗滌を繰り返してベーマイトケーキとした。ベーマイトケーキは1.5㎜φ孔のダイスを有する押出成形機にて成形した。成形物は１６０℃で１時間乾燥した後、６００℃で２時間焼成した。得られたアルミナの直径は1.2㎜φであり、比表面積は３３０㎡／g、直径５００Å以下の細孔の占める容積は1.25cc／gであつた。又６段目に採取したスラリーより得たアルミナの比表面積は３００㎡／g，５００Å以下の孔の占める細孔容積は0.93cc／gであつた。

実施例　6

$Al_2O_3$として５重量％の塩基性硝酸アルミニウム（$NO_3/Al=0.3$）水溶液４ℓをステンレス製オートクレーブ中で１４０℃で５時間加熱したところ、白色のベーマイトスラリーを得た。このベーマイトスラリー１ℓを温水１ℓで希釈し、スチームジヤケツトのついた１０ℓの混合槽に入れ、80℃に保ちゆつくりと撹拌しながら２８％アンモニア水３０ccを加えた。これによりベーマイトスラリー中に残存する硝酸アルミニウムが中和されスラリーの粘度の上昇がみられた。これに硝酸アルミニウム（$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$）５００gを熱水に溶解させ全量を１ℓとし、９０℃に保つた溶液0.2ℓと、２８％アンモニア水５０ccを１分間隔で加え撹拌を続けた。この操作を５段行なつた後、洗滌沪過を繰り返してベーマイトケーキを得た。

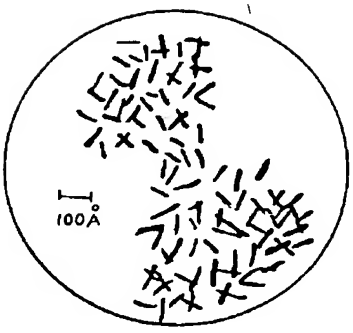
20

このケーキを押し出し成形機を用いて、1.5㎜φの円柱状成形物とし、風乾し、５５０℃で２時間焼成した。得られたアルミナは比表面積２１０㎡／g、直径５００Å以下の細孔の占める細孔容積1.21cc／g，５００Å以上の細孔の占める細孔容積0.03cc／gであつた。これに対し、原料のベーマイトスラリーをそのまま洗滌ろ過し、焼成して得たアルミナは、比表面積２００㎡／g、直径５００Å以下の孔の占める細孔容積0.60cc／gであつた。

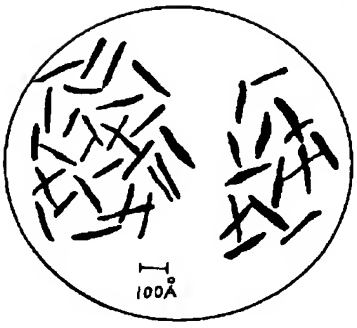
図面の簡単な説明

図－１は塩化アルミニウム水溶液とアンモニアを９０℃で混合して得られた水酸化アルミニウムの微結晶の模型図であり、本発明の出発原料となる種子水酸化アルミニウムである。図－２は図－１の種子水酸化アルミニウムを９０℃に保ち、激しく撹拌しながら塩化アルミニウムとアンモニアによる操作を６段行つて得られるベーマイト結晶の模型図である。図－３は図－２の状態のスラリーを９０℃に保ち激しく撹拌しながら、塩化アルミニウム水溶液とアンモニアによる操作を５段行い計１１段の操作を施こし得られるベーマイトの疎凝集体発生の様子を示す模型図である。図－４は図－３の状態のスラリーを９０℃に保ち、激しく撹拌しながら塩化アルミニウム水溶液とアンモニアを加える操作を４段行い、計１５段の操作を施こして得られるベーマイト疎凝集体の模型図である。

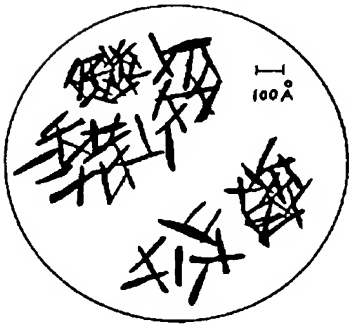
図－1

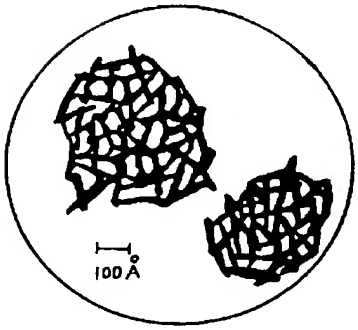



図－2




図－3




図－4